



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/761,418 Confirmation No.: 1427
Applicant : Hiroyuki HYAKUTAKE, et al.
Filed : January 22, 2004
TC/A.U. : 1775
Examiner :
Docket No. : 038788.53188US
Customer No. : 23911
Title : Coated Glass Fibers for Reinforcing Rubber

CLAIM OF CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority is hereby claimed based on the following foreign patent applications:

2003-013108 filed in Japan on January 22, 2003, and

2003-406069 filed in Japan on December 4, 2003,

and it is respectfully requested that the instant application be accorded the benefit of the filing dates of said foreign applications pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119.

In support of this claim, duly certified copies of said foreign applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

June 28, 2004


J. D. Evans

Registration No. 26,269

CROWELL & MORING, LLP
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202) 628-8844

JDE:ms #325949

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 3 1 0 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 3 1 0 8]

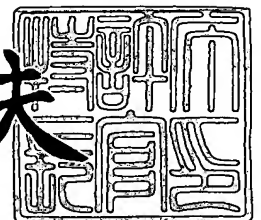
出 願 人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 03G3014
【提出日】 平成15年 1月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/08
B32B 17/00
D06M 15/00
D06M 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 9 2 6 番地 セントラルグラスファ
イバー株式会社 松阪工場

【氏名】 百武 弘行

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 9 2 6 番地 セントラルグラスファ
イバー株式会社 松阪工場

【氏名】 門田 俊哉

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 ゴム補強用ガラス繊維

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなるガラス繊維被覆用第 1 液をガラス繊維に塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させ 1 次被覆層とした後で、該 1 次被覆層上に異なる組成のガラス繊維被覆用第 2 液を塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させて 2 次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維において、ガラス繊維被覆用第 2 液がビスアリルナジイミドとゴムエラストマーと加硫剤と無機充填材とを有機溶剤に分散させてなることを特徴とするゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 2】 上記ガラス繊維被覆用第 2 液がゴムエラストマーの全重量に対して、重量％で表して、ビスアリルナジイミドを、0.3～10％、加硫剤を、0.5～50％、無機充填材を、10～70％含有し有機溶剤に分散させてなることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 3】 上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散されるビスアリルナジイミドが N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド、N-N'-(m-キシレン)ジアリルナジイミド、または N-N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 4】 上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散されるゴムエラストマーがクロロスルホン化ポリエチレンであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 5】 上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散される無機充填材がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 6】 上記ガラス繊維被覆用第 2 液に分散される加硫剤がニトロソ化合物および／または亜鉛化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のゴム補強用ガラス繊維。

【請求項 7】 請求項 1 項乃至請求項 6 項のいずれか 1 項に記載のゴム補強

用ガラス繊維の2次被覆層として用いられることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のガラス繊維被覆用第2液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種ゴム製品の補強用に用いるガラス繊維と母材ゴムとの接着をより良好に行なうために表面処理を施したゴム補強用ガラス繊維に関し、特に自動車用タイミングベルト等の機械ベルトに用いるために、母材ゴム、例えば水素化ニトリルゴムに埋め込み、引っ張り強度、寸法安定性を高めるためのゴム補強用ガラス繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】

機械ベルト、タイヤ等のゴム製品に強度を持たせるために、ガラス繊維、ナイロン繊維およびポリエステル繊維等の高強度繊維を補強材として埋め込むことが一般的に広く行われており、ゴムに埋め込む補強用繊維には、母材であるゴムとの密着性がよく、界面が強固で剥離しないことが必要とされる。しかしながら、ガラス繊維をそのまま使用しても全く密着しないか、密着したとしても密着性が弱く界面が剥離してしまい補強としての用をなさない。

【0003】

機械ベルトには、母材であるゴムとガラス繊維の密着性を向上させ、界面の剥離を防止するために、通常、フィラメントを撚り合わせてヤーンとしたガラス繊維に、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂と各種ラテックスとを水に分散させたガラス繊維被覆用塗布液を塗布した後、乾燥させ被覆層としたゴム補強用ガラス繊維が用いられる。該被覆層は、高温の環境下で、ガラス繊維を母材であるゴムに埋め込んでベルトに成形する際、ゴムとガラス繊維を接着させる効果を有するが、接着強度は必ずしも十分ではない。例えば、自動車用タイミングベルトはエンジンルーム内の高温の環境下で使用されるため、母材には耐熱性ゴムである、硫黄または過酸化物により架橋された水素化ニトリルゴム等が用いられる。前記被覆処理のみでは、タイミングベルトとしての高温において屈曲し続ける使用状

況下、接着強度が持続されず、長時間の使用において、界面の剥離をきたすことがある。

【0004】

水素化ニトリルゴムとガラス繊維との接着強度を持続し界面の剥離をきたさず、高温の環境下においても長期信頼性のある機械ベルトを提供するためのゴム補強用ガラス繊維として、上記被覆処理を行った後に得られた被覆を1次被覆層として、該1次被覆層上に異なる組成の第2液を塗布し乾燥させて2次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維が、例えば、特許文献1および特許文献2に開示されている。

【0005】

例えば、特許文献1には、ハロゲン含有ポリマーとイソシアネートを含む第2液で処理する方法が記載されている。

【0006】

また、特許文献2には、ゴム補強用ガラス繊維に、レゾルシン・ホルマリン縮合物とゴムラテックスを含む処理剤を塗布し乾燥硬化させ第1被覆層とし、当該第1被覆層上にさらに異なる処理剤を塗布し乾燥硬化させ形成させた第2被覆層を有するゴム補強用繊維コードであって、当該第2被覆層用の処理剤が、ゴム配合物、加硫剤およびマレイミド系加硫助剤を主成分とすることを特徴とするゴム補強用コードが記載されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1または特許文献2に記載されている2層の被覆層からなるゴム補強用ガラス繊維を用い耐熱ゴムの中に埋め込んだとしても、母材である耐熱ゴムとガラス繊維との接着強度は必ずしも十分といえる程ではない。特に母材ゴムとして、特許文献1においては水素化ニトリルゴムを、特許文献2は水素化ニトリルゴムまたはメタクリル酸亜鉛を分散させた水素化ニトリルゴムを用いているが、特許文献1または特許文献2に記載の2層の被覆層からなるゴム補強用ガラス繊維を用い耐熱ゴムの中に埋め込んだとしても、母材である耐熱ゴムとガラス繊維との、接着強度は未だ不十分である。

【0008】

【特許文献1】

特公平2-4715号公報

【特許文献2】

特許第3201330号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従来のゴム補強用ガラス繊維は、耐熱ゴム、例えば、硫黄または過酸化物で架橋された水素化ニトリルゴムに埋め込んだ際に、ガラス繊維と該ゴムの接着性を改善するための被覆材が塗布被覆されているが、その効果が不十分で、耐熱ベルトに用いた際の長時間の使用において、ガラス繊維と該ゴムの接着強度が弱く、ガラス繊維と耐熱ゴムの界面が剥離し初期強度を保てない、寸法安定性に劣る等の問題があった。

【0010】

本発明は、ガラス繊維と前記ゴムの接着に対し好ましい接着強度を有した被覆層を得て、更に、耐熱ベルトに用いた際の長時間の使用において、被覆層が接着の初期強度を持続し、寸法安定性に優れたゴム補強用ガラス繊維を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなるガラス繊維被覆用第1液をガラス繊維に塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させ1次被覆層とした後で、該1次被覆層上に異なる組成のガラス繊維被覆用第2液を塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させて2次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維において、ガラス繊維被覆用第2液がビスアリルナジイミドとゴムエラストマーと加硫剤と無機充填材とを有機溶剤に分散させてなることを特徴とするゴム補強用ガラス繊維である。

【0012】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液がゴムエラストマーの全重量に対して、重量%で表して、ビスアリルナジイミドを、0.3～10%、加硫剤

を、0.5～50%、無機充填材を、10～70%含有し有機溶剤に分散させてなることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0013】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散されるビスアリルナジイミドがN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド、N-N'-（m-キシレン）ジアリルナジイミド、またはN-N'-（4,4'-ジフェニルメタン）ジアリルナジイミドであることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0014】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散されるゴムエラストマーがクロロスルホン化ポリエチレンであることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0015】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散される無機充填材がカーボンブラックであることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0016】

更に、本発明は、上記のガラス繊維被覆用第2液に分散させる加硫剤がニトロソ化合物および／または亜鉛化合物であることを特徴とする上記のゴム補強用ガラス繊維である。

【0017】

更に、本発明は、上記のゴム補強用ガラス繊維の2次被覆層として用いられることを特徴とする上記のガラス繊維被覆用第2液である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明におけるガラス繊維被覆用第1液には、一般的に使用されるレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなる液を用いる。該ガラス繊維被覆用第1液を塗布し被覆したガラス繊維を母材ゴムに埋め込んだ場合、ガラス繊維とゴムの界面の接着強度は充分とはいえない。そこで、更に、ガラス繊維被覆用第2液で処理し、2次被覆層を設ける必要が生じる。

【0019】

本発明におけるガラス繊維被覆用第1液の成分の一つとして用いるゴムラテックスには、本発明のゴム補強用ガラス繊維の1次被覆層の成分として加えることで、ガラス繊維とゴムの界面に優れた接着強度が得られるために、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体が使用できる。例えば、ビニルピリジン：スチレン：ブタジエンの比が、重量比で10～20：10～20：60～80の範囲のビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体として、日本エイアンドエル株式会社製、商品名、ピラテックス、JSR株式会社製、商品名、0650、および日本ゼオン株式会社製、商品名、ニッポール1218FS等が市販されており、これらを使用できる。

【0020】

また、本発明のゴム補強用ガラス繊維に用いるガラス繊維被覆用第1液の組成物の一つである前記ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体の一部を、他のゴムエラストマーに替えても良い。ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体のみでは、ゴム補強用ガラス繊維の被覆に粘着性が生じ被覆層が転写し易くなり、工程が汚れたりして作業性が悪くなる。他のゴムエラストマーとしてカルボキシル基変性スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等も挙げられるが、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体との相性が良い、スチレン-ブタジエン共重合体が好適に使用でき、本発明のゴム補強用ガラス繊維の特徴であるゴムとの接着性および耐熱性を損なわない30～80重量%の範囲で、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体に替えて使用できる。このようなスチレン-ブタジエン共重合体として、例えば、日本合成ゴム株式会社、型番2108、または日本エイアンドエル株式会社、商品名、J-9049等が市販されている。

【0021】

本発明のガラス繊維被覆用第2液は、ビスアリルナジイミドと、ゴムエラストマーと、加硫剤と、無機充填材とを有機溶剤中に含有させたものである。

【0022】

ビスアリルナジイミドは、熱硬化性イミド樹脂の1種であり、低分子量のビス

アリルナジイミドは、他の樹脂との相溶性に優れており、硬化後のビスアリルナジイミド樹脂はガラス転移点が300℃以上となる。

【0023】

本発明らが鋭意検討した結果、耐熱性の向上が期待できる前述のビスアリルナジイミドをガラス繊維被覆用第2液の構成成分に用いた本発明のガラス繊維被覆用第2液により、2次被覆層を形成した本発明のゴム補強用ガラス繊維を母材ゴムに埋め込むと、高温化の長時間の使用において、被覆層によるガラス繊維とゴムの初期の接着強度が持続され、寸法安定性に優れた、即ち、耐熱性に優れた機械ベルトが得られることが判り、本発明を完成させるに至った。

【0024】

本発明において、ビスアリルナジイミドは、N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド、N-N'-(m-キシリレン)ジアリルナジイミドまたはN-N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ジアリルナジイミドの中から1つ以上のものを選んで使用でき、好ましい接着強度を得るためには、N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを使用することが好ましく、丸善石油化学株式会社より、商品名、BANI-M、BANI-HまたはBANI-X等で市販されているものが使用できる。

【0025】

本発明のガラス繊維被覆用第2液における各成分の含有量はゴムエラストマーに全重量に対して、重量%で表して、ビスアリルナジイミドを0.3~10%、加硫剤を0.5~50%、無機充填材が10~70%とすることが好ましい。

【0026】

ビスアリルナジイミドの含有量が、ゴムエラストマーの全重量に対して、0.3%より少ないガラス繊維被覆用第2液を用いて2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を用い、母材ゴムに埋没させることで、自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの十分な接着強度が得られない。また、ビスアリルナジイミドの含有量が10%より多い場合には、当該ガラス繊維の2次被覆層が硬く脆くなり、上記ゴム製品の屈曲疲労特性を低下させる。

【0027】

一方、加硫剤の含有量が、ゴムエラストマーの全重量に対して、0.5%より少ないガラス繊維被覆用第2液を用いて2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を用い、母材ゴムに埋没させることで、自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの十分な接着強度が得られない。また、加硫剤の含有量が50%より多い場合には、当該ガラス繊維の2次被覆層が硬く脆くなり、上記ゴム製品の屈曲疲労特性を低下させる。

【0028】

一方、無機充填材の含有量が、ゴムエラストマーの全重量に対して、10%より少ないガラス繊維被覆用第2液を用い2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を用い、母材ゴムに埋没させることで自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの十分な接着強度が得られない。また、無機充填材の含有量が70%より多い場合には、当該ガラス繊維の2次被覆層が硬く脆くなり、上記ゴム製品の屈曲疲労特性を低下させる。

【0029】

本発明のガラス繊維被覆用第2液に含有させるゴムエラストマーは、クロロピレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムといった種々のものを使用できるが、耐熱性の高いクロロスルホン化ポリエチレンを使用することが好ましい。

【0030】

また、本発明のガラス繊維被覆用第2液に含有させる無機充填材としては、一般的に用いられているカーボンブラックや酸化マグネシウム等を使用でき、特に、カーボンブラックを含有させたガラス繊維被覆用第2液を用いて2次被覆層を設けてなるゴム補強用ガラス繊維を設けてなる強用ガラス繊維を、母材ゴムに埋没させることで、自動車のタイミングベルト等のゴム製品とした際は、当該ガラス繊維と母材ゴムとの好ましい接着強度を得ることができる。

【0031】

また、本発明のガラス繊維被覆用第2液に含有させて、2次被覆層を硬化させるための加硫剤としては、一般的に用いられているニトロソ化合物および／また

は亜鉛化合物を使用でき、ニトロソ化合物および／または亜鉛化合物を含有させることにより、更に接着強度を高めることができる。特に、ニトロソ化合物を用いることが好ましく、具体的にp-ジニトロソベンゼン、ポリp-ジニトロソベンゼンから選択できる。

【0032】

【実施例】

ビスアリルナジイミドを用いた2次被覆層を有する本発明のゴム補強用ガラス繊維（実施例1～5）、比較として2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維（比較例1～4）の水素化ニトリルゴムに対する接着強度の評価を行った。

【0033】

表1が接着強度の評価結果である。

【0034】

【表1】

| | 耐熱ゴムA | | 耐熱ゴムB | |
|------|----------|------|----------|------|
| | 剥離強さ (N) | 破壊状態 | 剥離強さ (N) | 破壊状態 |
| 実施例1 | 333 | ゴム破壊 | 363 | ゴム破壊 |
| 実施例2 | 317 | ゴム破壊 | 333 | ゴム破壊 |
| 実施例3 | 294 | ゴム破壊 | 323 | ゴム破壊 |
| 実施例4 | 314 | ゴム破壊 | 343 | ゴム破壊 |
| 実施例5 | 294 | ゴム破壊 | 294 | ゴム破壊 |
| 比較例1 | 78 | 界面剥離 | 67 | 界面剥離 |
| 比較例2 | 98 | 界面剥離 | 118 | 界面剥離 |
| 比較例3 | 137 | 界面剥離 | 265 | ゴム破壊 |
| 比較例4 | 274 | ゴム破壊 | 98 | 界面剥離 |

【0035】

実施例1

（ゴム補強用ガラス繊維の作製）

ビニルピリジンとスチレンとブタジエンとを、15：15：70のモル比で含有するビニルピリジーン-スチレン-ブタジエンラテックス（日本エイアンドエル

製、商品名、ピラテックス、固形分、41重量%)、447重量部と、スチレンブタジエンラテックス(日本合成ゴム製、型番、2108、固形分、40重量%)、195重量部と、レゾルシンとホルムアルデヒドの付加縮合物(固形分6.7重量%)320重量部、アンモニア水(濃度、25重量%)、22重量部とに水を添加して全体として1000重量部になるようにして、ガラス繊維被覆用第1液を調製した。

【0036】

また、クロロスルホン化ポリエチレン(東ソー製、TS-430)100重量部と、p-ジニトロベンゼン、40重量部と、N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミド(丸善石油化学社製BANI-H)、0.3重量部と、カーボンブラック、30重量部と、キシレン、1315重量部とを含むガラス繊維被覆用第2液を調製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを0.3重量%、加硫剤であるp-ジニトロベンゼンを40重量%、無機充填材であるカーボンブラックを30重量%とした。

【0037】

次いで、径9 μ mのガラス繊維フィラメントを200本集束したガラス繊維束3本を引き揃え、前記ガラス繊維被覆用第1液を塗布した後、乾燥させて1次被覆層を設けた。

【0038】

この時の固形分付着量率、即ち、1次被覆層の重量割合は、1次被覆層を設けたガラス繊維束の全重量に対して、19重量%であった。

【0039】

前記被覆層を設けたガラス繊維束を280℃で22秒間乾燥させた後、2.54cm当たり2.0回の下撚りを与え、更に13本引き揃えて2.54cm当たり2.0回の上撚りを施し得られたものに前記ガラス繊維被覆用第2液を塗布した後、110℃で1分間の乾燥を行い2次被覆層を設けた。

【0040】

この時の固形分付着率、即ち、2次被覆層の重量割合は、1次および2次被覆

層を設けたガラス繊維束の全重量に対して、3.5重量%であった。

(使用ゴム)

ゴム補強用ガラス繊維を埋没させるための母材ゴムとして、水素化ニトリルゴム(日本ゼオン製、型番、2020)、100重量部に対して、カーボンブラック、40重量部と、亜鉛華、5重量部と、ステアリン酸、0.5重量部と、硫黄、0.4重量部と、加硫促進剤、2.5重量部と、老化防止剤、1.5重量部とを配合してなる耐熱ゴム(以後、耐熱ゴムAとする)、または水素化ニトリルゴム(日本ゼオン製、型番2010)100重量部に対して、カーボンブラック、40重量部と、亜鉛華、5重量部と、ステアリン酸、0.5重量部と、1,3-ジ(t-ブチルペロキシイソプロピル)ベンゼン、5重量部と、老化防止剤、1.5重量部とを配合してなる耐熱ゴム(以後、耐熱ゴムBとする)を使用した。

(接着強度)

試験片は耐熱ゴムAまたは耐熱ゴムBからなる3mm厚、25mm幅のゴムシート上に前記ゴム補強用ガラス繊維を20本並べ、その上から布をかぶせ、耐熱ゴムAについては、温度、150℃下、196ニュートン/cm²(以後、ニュートンをNとする)、また耐熱ゴムBについては、温度、170℃下、196N/cm²の条件で端部を除き押圧し、30分間加硫させつつ成形して、接着強度評価のための試験片を得た。この試験片の接着強度の測定を、端部においてゴムとゴム補強用ガラス繊維を個別にクランプにて挟み、剥離速度を50mm/分とし、ゴムシートからゴム補強用ガラス繊維を剥がす際の最大の抵抗値を測定し、剥離強さとした。剥離強さが大きいほど接着強度に優れる。

【0041】

表1の実施例1に示すように、剥離強さを測定したところ、耐熱ゴムAについては333Nであり、耐熱ゴムBについては363Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維(比較例1~4)に比べて、接着強度に優れていた。

【0042】

尚、表1において、ガラス繊維とゴムが界面から剥離していない破壊状態をゴム破壊とし、界面から一部のみでも剥離している破壊状態を界面剥離とした。ゴ

ム破壊の方が、界面剥離より接着強度に優れる。表1の実施例1に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴムBを使用した場合、ともに破壊状態はゴム破壊であり、接着強度に優れていた。

実施例2

実施例1のガラス繊維被覆用第2液のN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの添加量を2重量部に変えた以外は、実施例1と同様にガラス繊維被覆用第2液を作製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを2重量%、加硫剤であるp-ジニトロベンゼンを40重量%、無機充填材であるカーボンブラックを30重量%とした。

次いで、耐熱ゴムAおよび耐熱ゴムBを用いて実施例1に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0043】

表1の実施例2に示すように、剥離強さは、耐熱ゴムAを用いた場合、317Nであり、耐熱ゴムBを用いた場合、333Nであり、2次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維（比較例1～4）に比べて、接着強度に優れていた。

【0044】

また、表1の実施例2に示すように、破壊状態は、耐熱ゴムAを使用した場合、耐熱ゴムBを使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強度に優れていた。

実施例3

実施例1のガラス繊維被覆用第2液のN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの添加量を10重量部に変えた以外は、実施例1と同様にガラス繊維被覆用第2液を作製し、実施例1に示した手順で、1次被覆層および2次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するN-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを10重量%、加硫剤であるp-ジニトロベンゼンを40重量%、無機充填材であるカーボンブラックを30重量%とした。

【0045】

次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対し同条件で剥離強さを測定した。

【0046】

表1の実施例 3 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、294 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、323 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維（比較例 1～4）に比べて、接着強度に優れていた。

【0047】

また、表 1 の実施例 3 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、耐熱ゴム B を使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強度に優れていた。

実施例 4

実施例 1 のガラス繊維被覆用第 2 液の N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの代わりに、N-N'-（4, 4'-ジフェニルメタン）ジアリルナジイミドを 2 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様にガラス繊維被覆用第 2 液を作製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属するを N-N'-（4, 4'-ジフェニルメタン）ジアリルナジイミド 2 重量%、加硫剤である p-ジニトロベンゼンを 40 重量%、無機充填材であるカーボンブラックを 30 重量%とした。

次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0048】

表1の実施例 4 に示すように、剥離強さを測定したところ、耐熱ゴム A については 314 N であり、耐熱ゴム B については 343 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維（比較例 1～4）に比べて、接着強度に優れていた。

【0049】

また、表 1 の実施例 4 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合

、耐熱ゴム B を使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強度に優れていた。

実施例 5

実施例 1 のガラス繊維被覆用第 2 液の N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの替わりに、N-N'-(M-キシリレン)ジアリルナジイミドを 2 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様にガラス繊維被覆用第 2 液を作製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。即ち、クロロスルホン化ポリエチレンの全重量に対して、ビスアリルナジイミドに属する、N-N'-(M-キシリレン)ジアリルナジイミドを 2 重量%、加硫剤である p-ジニトロベンゼンを 40 重量%、無機充填材であるカーボンブラックを 30 重量%とした。

【0050】

次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0051】

表 1 の実施例 4 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、294 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、294 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いていないゴム補強用ガラス繊維（比較例 1～4）に比べて、接着強度に優れていた。

【0052】

また、表 1 の実施例 5 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、耐熱ゴム B を使用した場合、ともにゴム破壊であり、接着強度に優れていた。

比較例 1

ガラス繊維被覆用第 2 液で 2 次被覆層を設けない以外は、実施例 1 に示した手順で 1 次被覆層を設けたゴム補強用補強用ガラス繊維を作製した。次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0053】

表 1 の比較例 1 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、78 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、67 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジ

イミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維（実施例 1～5）に比べて、接着強度に劣っていた。

【0054】

また、表 1 の比較例 1 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、耐熱ゴム B を使用した場合、ともに界面剥離であり接着強度に劣っていた。

比較例 2

ガラス繊維被覆用第 2 液に N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドを添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にガラス繊維被覆用第 2 液を作製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0055】

表 1 の比較例 2 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、98 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、118 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維（実施例 1～5）に比べて、接着強度に劣っていた。

【0056】

また、表 1 の比較例 2 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、耐熱ゴム B を使用した場合、ともに界面剥離であり接着強度に劣っていた。

比較例 3

実施例 1 のガラス繊維被覆用第 2 液の N-N'-ヘキサメチレンジアリルナジイミドの代わりに、N-N'-(m-フェニレン)ジマレイミドを 1 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様にガラス繊維被覆用第 2 液を作製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0057】

表 1 の比較例 3 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、137 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、265 N であり、2 次被覆層にビスアリル

ナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維（実施例 1～5）に比べて、接着強度に劣っていた。

【0058】

また、表 1 の比較例 1 に示すように、破壊状態は、耐熱ゴム A を使用した場合、界面剥離であり接着強度に劣っていた。

比較例 4

クロロスルホン化ポリエチレン（東ソー製、商品名、TS-430）、100重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、40重量部と、カーボンブラック、30重量部と、キシレン、1315重量部からなるガラス繊維被覆用第 2 液を調製し、実施例 1 に示した手順で、1 次被覆層および 2 次被覆層を設けたゴム補強用ガラス繊維を作製した。次いで、耐熱ゴム A および耐熱ゴム B を用いて実施例 1 に示した手順で試験片を作製した。この試験片に対して同条件で剥離強さを測定した。

【0059】

表 1 の比較例 4 に示すように、剥離強さは、耐熱ゴム A を用いた場合、274 N であり、耐熱ゴム B を用いた場合、98 N であり、2 次被覆層にビスアリルナジイミドを用いた本発明のゴム補強用ガラス繊維（実施例 1～5）に比べて、接着強度に劣っていた。

【0060】

また、表 1 の比較例 4 に示すように、耐熱ゴム B を使用した場合、界面剥離であり接着強度に劣っていた。

【0061】

【発明の効果】

本発明によるゴム補強用ガラス繊維は、例えば、硫黄により、または過酸化物により架橋された耐熱ゴムである水素化ニトリルゴムへ埋め込んだ際にガラス繊維と該ゴムの接着性に優れており、耐熱用ベルトとしての長時間の使用においてもガラス繊維と該ゴムの界面が剥離することがないので、自動車用タイミングベルト等の耐熱性を用する機械ベルトとして好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガラス繊維と母材ゴムの接着に対し好ましい接着強度を有した被覆層を得て、更に、耐熱ベルトに用いた際の長時間の使用において、被覆層が接着の初期強度を持続し、寸法安定性に優れたゴム補強用ガラス繊維を提供する。

【解決手段】 レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとを水に分散させてなるガラス繊維被覆用第1液をガラス繊維に塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させ1次被覆層とした後で、該1次被覆層上に異なる組成のガラス繊維被覆用第2液を塗布し塗膜を形成した後に乾燥硬化させて2次被覆層としたゴム補強用ガラス繊維において、ガラス繊維被覆用第2液がビスアリルナジイミドとゴムエラストマーと加硫剤と無機充填材とを有機溶剤に分散させてなることを特徴とするゴム補強用ガラス繊維。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 3 1 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 2 0 0]

| | |
|----------|------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 |
| 氏 名 | セントラル硝子株式会社 |